

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-55342

(43) 公開日 平成9年(1997)2月25日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G	9/058	9375-5E	H 0 1 G 9/00	3 0 1 A
	9/016	9375-5E		3 0 1 F
	9/038	9375-5E		3 0 1 D

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平7-320884

(22) 出願日 平成7年(1995)12月8日

(31) 優先権主張番号 特願平6-326109

(32) 優先日 平6(1994)12月27日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平7-141815

(32) 優先日 平7(1995)6月8日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 数原 学

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 平塚 和也

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 森本 剛

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

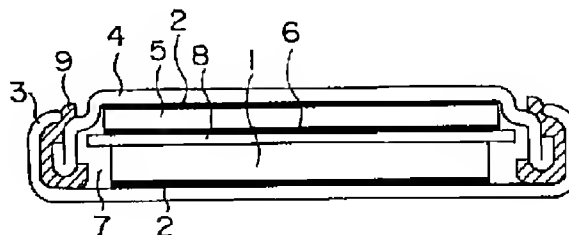
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気二重層キャパシタ

(57) 【要約】

【課題】 急速充放電ができ、高耐電圧で充放電サイクル耐久性に優れた高エネルギー密度の電気二重層キャパシタを提供する。

【解決手段】 分極性電極と多孔質金属からなる正極1と、Liイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料に化学的方法及び／又は電気化学的方法でLiイオンを吸蔵させた炭素質材料と多孔質金属の集電体からなる負極5と、リチウム塩を含む非水系電解液7を使用する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】活性炭を主体とする分極性電極材料と集電体とからなる正極と、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料に化学的方法又は電気化学的方法でリチウムイオンを吸蔵させた炭素質材料とリチウムと合金を形成しない多孔質金属の集電体とからなる負極と、リチウム塩を含む非水系電解液とを有することを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項2】負極が、集電体とする気孔率80%以上の多孔質金属に、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料と結合材の混合物を担持させ、圧縮して厚さを0.1～1mm、空隙率を5～80%とした後炭素材料にリチウムイオンを吸蔵させて炭素質材料としたものである請求項1の電気二重層キャパシタ。

【請求項3】負極に使用される多孔質金属が、気孔率90～99%の多孔質ニッケルであり、その断面に引いた長さ1cmの直線が横切る平均孔数が5以上である請求項1又は2の電気二重層キャパシタ。

【請求項4】リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料が、黒鉛系材料、高容量系炭素材料又は易黒鉛化性炭素材料である請求項1～3のいずれかの電気二重層キャパシタ。

【請求項5】リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料のX線回折で測定した〔002〕面の面間隔 $d_{002}$ が0.365～0.390nmである請求項1～4のいずれかの電気二重層キャパシタ。

【請求項6】正極に使用される集電体が多孔質金属である請求項1～5のいずれかの電気二重層キャパシタ。

【請求項7】正極が、気孔率80%以上の多孔質金属に、比表面積1000～3000 $\text{m}^2/\text{g}$ の活性炭、導電性カーボンブラック及び結合材からなる分極性電極材料を担持させ、圧縮して厚さを0.2～2.0mm、空隙率を10～80%としたものである請求項6の電気二重層キャパシタ。

【請求項8】正極に使用される多孔質金属が、気孔率80～99%の多孔質アルミニウム又は多孔質ニッケルであり、その断面に引いた長さ1cmの直線が横切る平均孔数が5以上である請求項6又は7の電気二重層キャパシタ。

【請求項9】リチウム塩が、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 及び $\text{LiPF}_6$ から選ばれる1種以上である請求項1～8のいずれかの電気二重層キャパシタ。

【請求項10】非水系電解液の溶媒が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、スルホラン及びジメトキシエタンから選ばれる1種以上からなるものである請求項1～9のいずれかの電気二重層キャパシタ。

【請求項11】正極、負極及び非水系電解液が、ケース

と蓋からなる金属製のコイン型容器に収容されてなり、正極をステンレス鋼板又はアルミニウムとステンレス鋼の積層板からなるケース及び蓋のいずれか一方の側に配置し、負極をステンレス鋼板、ニッケル板、銅板又はステンレス鋼、ニッケル及び銅から選ばれる2種以上の積層板からなる蓋及びケースのいずれか他方の側に配置してなる請求項1～10のいずれかの電気二重層キャパシタ。

【請求項12】正極である分極性電極の単極容量を $b$ （単位：F）とし、負極のリチウムイオン離脱容量を $d$ （単位：mAh）とし、電圧の作動範囲の電位差を $v$ （単位：V）とすると、 $bv/3.6d$ が0.05～0.90の範囲にある請求項1～11のいずれかの電気二重層キャパシタ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はエネルギー密度が大きく、急速充放電ができ、充放電サイクル耐久性に優れた電気二重層キャパシタ（以下、EDLCという）に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来のEDLCには、集電体に活性炭を主体とするシート状分極性電極を担持してなる対向する一対の電極の間にセパレータを挟んだ素子を、電解液とともに金属蓋と金属ケース及び両者間を絶縁する絶縁ガasketによって金属ケース中に密封したコイン型のもので、対向する一対のシート状電極の間にセパレータを挟んだ状態で捲回してなる素子を、電解液とともに金属ケース中に収容し、ケースの開口部から電解液が蒸発しないように封口した捲回型のものがある。

【0003】また、特開平4-154106、特開平3-203311、特開平4-286108には、大電流大容量化を目的として電極とセパレータを多数積層してなる素子が組み込まれたEDLCが提案されている。すなわち、矩形の分極性電極の間にセパレータを配置して交互に多数積み重ねて素子とし、素子の各分極性電極の端部に正極リード部材と負極リード部材をかしめなどで接続した状態でケース中に収容し、素子に電解液を含浸して蓋で密封したものが開示されている。

【0004】これらのEDLCを構成する電極は、従来、正極と負極のいずれもが大きな比表面積を有する活性炭を主体とする分極性電極である。また、大きな放電電流が得られるように、特開平6-236829には活性炭を主体とする両電極の集電体に多孔質ニッケルを用いたものが提案されている。

【0005】また、特開昭64-14882には、活性炭を主体とする電極を正極とし、X線回折による面間隔 $d_{002}$ （以下、面間隔 $d_{002}$ という）が0.338～0.356nmである炭素材料の成形体にあらかじめリチウムイオン（以下、 $\text{Li}^+$ とする）を吸蔵させた複合

体を負極とする2次電池が提案されている。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】両電極に活性炭を主とする分極性電極を用いた従来のEDLCでは、組み合わせる溶媒と溶質の選択にもよるが、単位素子あたりの耐電圧は、水系電解液のEDLCで約1.0V、非水溶媒系電解液のEDLCで約2.5Vであり、より多くの電気エネルギーを取り出せるように（エネルギー密度が大きくなるように）さらに高耐電圧のものが望まれている。

【0007】また、正極に活性炭を主とする分極性電極を用い、負極にリチウム又は $\text{Li}^+$ を吸蔵させた炭素質材料を用いるEDLCや電池は、その内部抵抗が大きいため急速充放電には向かず、充放電サイクル耐久性に欠ける難点がある。

【0008】EDLCの容量を大きくするため、比表面積の大きな活性炭を用いて高容量化が図られているが、活性炭の比表面積は約 $3000\text{m}^2/\text{g}$ が限度であり、比表面積がさらに大きい活性炭を使用してもその気孔容積が大きいためエネルギー密度が向上しない。このため、大比表面積の活性炭を用いたEDLCの単位重量あたりの容量が制限されている。しかし、さらに長いバックアップ時間を確保するための高容量化が望まれている。

【0009】現在、小型のコイン型EDLCはメモリバックアップ用に多く用いられている。ところで、ICは従来5Vで駆動されていたため、二個以上のEDLCを直列に接続して5V超の耐電圧を得ていた。しかし、最近ICが3Vで駆動されるようになり、メモリバックアップも3Vで済むようになった。このため、一個で3V超の耐電圧を有するEDLCの実現が望まれている。

【0010】また、10A以上の大電流で充放電できるEDLCは、電気自動車の電源用やその回生制動エネルギーの一時的貯蔵等の用途に有望である。このため、エネルギー密度が十分に大きく、かつ急速充放電ができ、さらに充放電サイクル耐久性に優れたEDLCの実現が望まれている。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を達成すべくなされたものであり、本発明によるEDLCは、活性炭を主体とする分極性電極材料と集電体とからなる正極と、 $\text{Li}^+$ を吸蔵、脱離する炭素質材料に化学的方法又は電気化学的方法で $\text{Li}^+$ を吸蔵させた炭素質材料とリチウムと合金を形成しない多孔質金属の集電体とからなる負極と、リチウム塩を含む非水系電解液とを有することを特徴とする。

【0012】本発明のEDLCには2種類の電極が使用されており、それぞれ吸着又は吸蔵されるイオンが異なる。すなわち、 $\text{Li}^+$ を吸蔵、脱離する炭素質材料に $\text{Li}^+$ を吸蔵させた炭素質材料を主体とする電極は $\text{Li}^+$ のみを吸蔵でき、この方が負極である。また、活性炭を主体とする分極性電極は、アニオンと、場合によっては

カチオンにより、活性炭表面上に電気二重層を形成して電荷を蓄積でき、この方が正極である。

【0013】これら正極と負極の特性を能力一杯發揮させるため、本発明のEDLCに用いられる電解液には分解電圧の高い非水系溶媒が使用される。また、電解液中の電解質はカチオンが $\text{Li}^+$ であるリチウム塩に限られる。このリチウム塩には、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 及び $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ が使用できる。これらのうち、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 及び $\text{LiPF}_6$ が安定性が高く、電気伝導度が良好な点で特に好ましいリチウム塩である。

【0014】非水系電解液の溶媒には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、リン酸トリエステル、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸、1,3-プロパンスルホン、プロピレンカーボネート誘導体、エチレンカーボネート誘導体、4,5-ジヒドロピラン誘導体、ニトロベンゼン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン誘導体、シドノン誘導体、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、アセトニトリル、ニトロメタン、アルコキシエタン、ジメチルアセトアミド及びトルエンから選ばれる1種以上からなる非水系溶媒が使用できる。

【0015】これらのうちで、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、スルホラン及びジメトキシエタンから選ばれる1種以上からなる非水系溶媒が、化学的及び電気化学的な安定性が高く、電気伝導度及び低温特性が良好な点で特に好ましい。

【0016】本発明のEDLCの活性炭を主体とする分極性電極の正極には、活性炭の他に電子伝導性を向上させる導電材が含まれる。この用途の分極性電極は種々の方法で形成できる。たとえば、活性炭とカーボンブラック（導電材）とフェノール系樹脂を混合し、プレス成形後不活性ガス雰囲気中及び水蒸気雰囲気中で焼成、賦活すると、活性炭とカーボンブラックのみからなる分極性電極が得られる。次にこの分極性電極をステンレス鋼板等の集電体に導電性接着等で接合する。コイン型EDLCの場合は、ステンレス鋼板等からなるケース又は蓋を集電体又は端子として使用するのが好ましい。

【0017】他に、活性炭粉末、カーボンブラック（導電材）及び結合材にアルコールを加えて混練し、シート状に成形後乾燥して得られた分極性電極のシートを所要

の寸法に切断し、次いでこれを導電性接着材等で集電体に接合して正極とする形成方法もある。この結合材には、好ましくはポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEとする）が使用される。

【0018】また、活性炭粉末、カーボンブラック及び結合材に溶媒を混合してスラリーとし、このスラリーを集電体とする金属箔上に塗布し、塗布層を乾燥して集電体と一体の正極とする形成方法がある。集電体は電気化学的、化学的に耐食性のある導電体であればよい。正極の集電体には、ステンレス、アルミニウム、チタン、タンタル等の板や箔が使用できる。これらのうちステンレス又はアルミニウムの板や箔が性能と価格の両面で好ましい集電体である。ニッケルは酸化されやすく、正極の集電体を使用するとEDLCの耐電圧が低下する傾向がある。分極性電極と集電体は導電性接着材等で電氣的に接合され、正極とされる。

【0019】正極に使用できる活性炭には、やしがら系活性炭、フェノール樹脂系活性炭、石油コークス系活性炭等がある。これらのうち、大容量のEDLCが得られるので、フェノール樹脂系活性炭又は石油コークス系活性炭を使用するのが好ましい。また、活性炭の賦活処理法には、水蒸気賦活処理法、溶融KOH賦活処理法等がある。これらの賦活処理法のうち、大容量のEDLCを得られるので、溶融KOH賦活処理法による活性炭を使用するのが特に好ましい。

【0020】正極に混合する導電材には、カーボンブラック、天然黒鉛、人造黒鉛、金属ファイバ、酸化チタン、酸化ルテニウム等がある。少量でも混合効果の大きい、カーボンブラックの1種であるケッチェンブラック又はアセチレンブラックを使用するのが好ましい。導電材の配合量が多すぎると正極の容量が減少するので、良好な導電性と大きい容量を同時に確保できるように、正極中の導電材の配合量は活性炭との含量中3～50重量%、特に5～30重量%とするのが好ましい。また、活性炭には、好ましくは平均粒径が $20\mu\text{m}$ 以下で比表面積が $1000\sim3000\text{m}^2/\text{g}$ のものを使用する。これによってEDLCの容量を大きく、かつ内部抵抗を低くできる。

【0021】また、 $\text{Li}^+$ を吸蔵、脱離しうる炭素材料に $\text{Li}^+$ を吸蔵させた炭素質材料を集電体と組み合わせた負極は、たとえば $\text{Li}^+$ を吸蔵しうる炭素材料、結合材及び集電体から構成される。本発明のEDLCでは、この負極の炭素質材料の集電体に多孔質金属を用いて一体化してあることによって内部抵抗を小さくし、大電流による急速充放電を可能としている。負極の多孔質金属の材料は、リチウムと合金を形成せず、負極側の使用条件で安定な材料であればよく、好ましくは気孔率が80～99.5%のニッケル、銅又はこれらの合金が使用される。

【0022】本発明の好ましいEDLCでは、負極が、

集電体とする気孔率80%以上、特に気孔率90%以上の多孔質金属に、 $\text{Li}^+$ を吸蔵、脱離しうる炭素材料と結合材の混合物を担持させ、圧縮して厚さを $0.1\sim1\text{mm}$ 、空隙率を5～80%とした後炭素材料に $\text{Li}^+$ を吸蔵させて炭素質材料としたものである。負極を圧縮してその空隙率を適度に小さな値に制御することがEDLCを高性能化するためにきわめて有効である。空隙率は好ましくは5～80%とする。空隙率が5%未満であると、電解液が電極内部に侵入し難くなって負極内の電極材料の一部が働かない。空隙率が80%超であると、負極が容量の割りに嵩高くなって好ましくない。空隙率は特に好ましくは10～60%とする。

【0023】また、負極の厚さは $0.1\sim1\text{mm}$ 、特に $0.2\sim0.7\text{mm}$ とするのが好ましい。結合材は、電極材料の粒子を互いに縛りつけて電極材料の粒子間の電氣的接触が充放電サイクルによって緩まないように保持する働きをする。特に多孔質金属が集電体を使用された場合には、多孔質金属の集電体と結合材が協同して電極材料の粒子間及び電極材料の粒子と集電体の間の電氣的接触が緩まないように保持する働きをする。

【0024】本発明の好ましいEDLCでは、負極に使用される多孔質金属が、気孔率80～99%の多孔質ニッケルであり、その断面に引いた長さ $1\text{cm}$ の直線が横切る平均孔数（以下、単に平均孔数という）が5以上である。多孔質金属は適当な厚さと空隙率を有する負極を作りやすいように厚さが $0.3\sim3\text{mm}$ のシート状のものを使用するのが好ましい。特に、気孔率が90～99%で、平均孔数が5以上の多孔質ニッケルを使用するのが好ましい。

【0025】この平均孔数を測定するには、多孔質金属を樹脂中に埋めて樹脂を硬化させ、その切断面上に引いた直線が横切る平均孔数を数え、その数を直線の長さで割ればよい。多孔質ニッケルは負極の条件下で安定であり、炭素質材料をその気孔中に収容して良好な集電性を確保できる。さらに好ましくは、多孔質ニッケルと一体化した負極をプレスなどで圧縮して負極中の余分の空隙を減らし、必要にして十分の電解液が含浸させる。

【0026】負極を製造するには、好ましくは、海綿状のシート状多孔質金属に、炭素材料に溶媒を加えて混練したスラリーを塗布等によって気孔中に注入し、負極材料と集電体とを一体化する。多孔質金属は、良好な集電性を確保できるように、平均孔数が5～50個のものを使用するのが好ましい。次にスラリーを注入したシートを乾燥後に圧縮して負極の空隙率を調整するのが好ましい。スラリーに加える結合材には、ポリフッ化ビニリデン、フルオロオレフィン／オレフィン共重合体架橋ポリマー、フルオロオレフィン／ビニルエーテル共重合体架橋ポリマー、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール及びポリアクリル酸のいずれかを用いるのが好ましい。

【0027】スラリの溶媒にはこれらの結合材を溶解する溶媒を使用するのが好ましく、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、トルエン、キシレン、イソホロン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸メチル、フタル酸ジメチル、エタノール、メタノール、ブタノール、水等が適宜選択される。また、上記架橋ポリマーの架橋には、アミン類、ポリアミン類、ポリイソシアネート類、ビスフェノール類、パーオキシド類が使用できる。これらの結合材と溶媒は、正極である分極性電極材料のスラリの製造にも好ましく使用できる。

【0028】負極の炭素質材料の主成分である $\text{Li}^+$ を吸蔵、脱離しうる炭素質材料には、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化メソカーボン小球体、黒鉛ウィスカ、黒鉛化炭素繊維、気相成長炭素繊維等の黒鉛系材料、石炭コークス、石油コークス、ピッチコークス等を熱処理した易黒鉛化性炭素材料、フルフリルアルコール樹脂の焼成品、ノボラック樹脂の焼成品、フェノール樹脂の焼成品等の高容量系炭素材料が好ましく使用できる。これらのうち、 $\text{Li}^+$ の吸蔵、脱離容量が大きい天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化メソカーボン小球体、フルフリルアルコール樹脂の焼成品、フェノール樹脂の焼成品、ノボラック樹脂の焼成品、石炭コークスの熱処理品又はピッチコークスの熱処理品を使用するのが特に好ましい。

【0029】天然黒鉛は、結晶構造が発達した、不純物の少ないものを使用するのが好ましい。ここで、結晶構造の発達した天然黒鉛とは、面間隔 $d_{002}$ が $0.336\text{ nm}$ 未満であり、結晶子サイズ $L_c$ が $150\text{ nm}$ 以上のものをいう。結晶構造が発達した天然黒鉛は、 $\text{Li}^+$ を吸蔵、脱離する能力が大きい。また、不純物の少ない天然黒鉛を使用すれば、優れた充放電サイクル耐久性を確保できる。

【0030】天然黒鉛中の不純物を減らすには、硝酸、硫酸、フッ酸等による酸処理を行うが、灰分を効果的に除けることから、最終的にフッ酸処理を行った炭素の純度が99重量%以上の天然黒鉛を使用するのが好ましい。

【0031】人造黒鉛は、結晶構造が発達した不純物の少ないものを使用するのが好ましい。ここで、結晶構造が発達した人造黒鉛とは、前記 $d_{002}$ が $0.3365\text{ nm}$ 以下であり、前記 $L_c$ が $50\text{ nm}$ 以上のものをいう。人造黒鉛は出発物質を選択することで高純度のものが得られるので、炭素の純度が99.5重量%以上のものを使用するのが好ましい。

【0032】黒鉛化メソカーボン小球体は、 $2500^\circ\text{C}$ 以上の高温で熱処理された黒鉛の結晶構造が発達した、不純物の少ないものを使用するのが好ましい。ここで、結晶構造の発達したものは、前記 $d_{002}$ が $0.337\text{ nm}$ 以下であり、前記 $L_c$ が $20\text{ nm}$ 以上のものをいう。

【0033】黒鉛化ウィスカは、結晶構造が発達した不

純物の少ないものを使用するのが好ましい。ここで、結晶構造が発達したものは、前記 $d_{002}$ が $0.3365\text{ nm}$ 以下であり、前記 $L_c$ が $10\text{ nm}$ 以上のものをいう。

【0034】黒鉛化炭素繊維は、アクリロニトリル樹脂等の繊維を $2500^\circ\text{C}$ 以上の温度で熱処理した黒鉛の結晶構造が発達した、不純物の少ないものを使用するのが好ましい。ここで、結晶構造の発達したものは、前記 $d_{002}$ が $0.3365\text{ nm}$ 以下であり、前記 $L_c$ が $10\text{ nm}$ 以上であるものをいう。

【0035】フルフリルアルコール樹脂焼成品は、フルフリルアルコール樹脂を $1000\sim1500^\circ\text{C}$ で熱処理した不純物の少ないものを使用するのが好ましい。また、熱処理して前記 $d_{002}$ が $0.375\sim0.39\text{ nm}$ であるものを使用するのが好ましい。

【0036】ノボラック樹脂焼成品は、ノボラック樹脂を $700^\circ\text{C}$ 以下の温度で熱処理した $\text{H}/\text{C}$ 原子比が $0.25\sim0.28$ で、前記 $d_{002}$ が $0.38\text{ nm}$ 以上のものを使用するのが好ましい。

【0037】フェノール樹脂焼成品は、フェノール樹脂を熱処理して得られる前記 $d_{002}$ が $0.365\sim0.390\text{ nm}$ のものを使用するのが好ましい。

【0038】易黒鉛化性炭素材料としては、コークス類、たとえば石炭コークス、石油コークス、ピッチコークス等を熱処理した炭素材料が挙げられる。これらのうち、炭素の純度の高いもの、又は不純物を除く処理をした炭素の純度の高いものを使用するのが好ましい。これらのコークスを $800\sim1500^\circ\text{C}$ で熱処理すると、面間隔 $d_{002}$ が $0.340\sim0.355\text{ nm}$ の $\text{Li}^+$ を吸蔵できる炭素材料となる。

【0039】これらの炭素材料のうち、面間隔 $d_{002}$ が $0.365\sim0.390\text{ nm}$ の炭素材料を負極に使用すると、EDLCの充放電サイクル耐久性が向上するので特に好ましい。また、負極に使用する炭素材料の粉末は、EDLCの容量を大きくでき、かつその内部抵抗を小さくできるので、平均粒径が $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものを使用するのが好ましい。しかし、あまり細かい粉は嵩高いので、平均粒径は $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上を使用するのが好ましい。

【0040】電極に配合する結合材の量は、1重量%未満であると電極の強度が小さく、20重量%超であるとEDLCの電気抵抗が増大して容量が減少するので、炭素材料との含量中1~20重量%とするのが好ましい。容量と強度のバランスを考慮すると、より好ましい結合材の配合量は3~12重量%である。

【0041】また、 $\text{Li}^+$ を吸蔵、脱離しうる炭素材料に $\text{Li}^+$ を吸蔵させるには次の方法がある。まず、粉末状のリチウムを $\text{Li}^+$ を吸蔵、脱離しうる炭素材料の粉末に混ぜた成形体としておいて電解液を注入し、リチウムをイオン化させ、 $\text{Li}^+$ を吸蔵、脱離しうる炭素材料中に取り込ませる化学的方法がある。次に、 $\text{Li}^+$ を吸

蔵、脱離しうる炭素材料と結合材からなる成形体に、箔状のリチウムを接触させた状態で電解液中に浸漬してリチウムをイオン化させ、 $Li^+$ を吸蔵、脱離しうる炭素材料中に取り込ませる化学的方法がある。

【0042】他に、リチウム塩を電解質とする非水系溶媒の電解液中の、一方の側に $Li^+$ を吸蔵、脱離しうる炭素材料と結合材からなる成形体を置き、他方にリチウムの電極板を置いて電流を流し、炭素材料中に $Li^+$ を吸蔵させる電気化学的方法がある。これらの方法のうち、操作が簡単であるので、 $Li^+$ を吸蔵、脱離しうる炭素材料と結合材からなる成形体に箔状のリチウムを接触させた状態で電解液中に浸漬してリチウムをイオン化させ、炭素材料中に取り込ませる化学的方法を採用するのが特に好ましい。

【0043】本発明の他の好ましいEDLCは、正極に使用される集電体が多孔質金属である。この構成にすると、EDLCの正極の内部抵抗も負極の内部抵抗にバランスさせて小さくできる。よって、EDLC全体の内部抵抗をさらに小さくでき、急速充放電が可能になる。また、同時に充放電サイクル耐久性も向上する。正極の分極性電極は、好ましくは導電性を向上させるカーボンブラック等の導電材と結合材を含むものである。

【0044】正極は、好ましくは次のようにして作製する。すなわち、活性炭粉末、カーボンブラック及び結合材に溶媒を混合してスラリーとする。次に、このスラリーをシート状の多孔質金属に塗布又は含浸して乾燥し、集電体と一体のシート状電極とする。シート状電極を所要の寸法に切断後、好ましくは導電性接着剤によって接着、又は電気溶接等で溶接して端子又は金属容器の蓋又はケースに電氣的に接続する。

【0045】正極の集電体を使用する多孔質金属の材料は、電気化学的及び化学的に耐食性のあるものであればよい。好ましい多孔質金属の材料には、ニッケル、アルミニウム、チタン、タンタル又はこれらの合金がある。多孔質ニッケルは、正極の集電体を使用すると耐電圧が少々低くなるが、微細な多孔構造を有するものを形成できるため良好な集電性が得られ、比較的安価に入手できる好ましい集電体である。アルミニウム、チタン又はタンタルの多孔質金属は、耐電圧が高い点で好ましい集電体である。特に、多孔質アルミニウムは安価に入手できるので好ましい集電体である。

【0046】多孔質ニッケルと多孔質アルミニウムは、活性炭、導電材及び結合材からなる分極性電極材料をその気孔中に収容して正極に良好な集電性を付与し、正極の内部抵抗を小さくする。たとえば、三次元構造を有する海綿状のシート状多孔質金属は、分極性電極材料のスラリーをその気孔内に注入して乾燥すると、集電体と一体化した正極になる。塗工によって注入する場合は、所要量の分極性電極材料が担持できるまで、塗布と乾燥の操作を繰り返してもよい。

【0047】分極性電極材料をその気孔中に充填する他の好ましい方法に、1回の操作で工程が完了する圧入法がある。すなわち、活性炭粉末と導電材及びPTFEにエタノールを加えて混練し、シート状に成形する。このシートをシート状多孔質金属の上に載せ、又はこのシートの間にシート状多孔質金属を挟んでプレスすると、シート状多孔質金属と分極性電極材料が一体化した正極が得られる。この圧入するシートの厚さは、0.1~1.5mm、特に0.15~1.0mmとするのが好ましい。

【0048】本発明の他の好ましいEDLCは、気孔率80%以上の多孔質金属に、比表面積1000~3000 $m^2/g$ の活性炭、導電性カーボンブラック及び結合材からなる分極性電極材料を担持させ、次いで圧縮して厚さを0.2~2.0mm、空隙率を10~80%とした正極を有する。

【0049】正極に使用される多孔質金属には、スラリーが注入しやすく適当な厚さの正極が得やすいように、厚さ0.3~5mmのシート状多孔質金属を使用するのが好ましい。特に、気孔率が85~99%で、平均孔数が5以上の多孔質金属を使用するのが好ましい。多孔質金属は、スラリーの注入が容易であって、かつ良好な集電特性が得られるように、平均孔数が5~50のものを使用するのが好ましい。

【0050】本発明の他の好ましいEDLCは、正極に使用される多孔質金属が気孔率80~99%の多孔質アルミニウム又は多孔質ニッケルであり、平均孔数が5以上である。多孔質アルミニウムを組み合わせた電極では、電極に対向しない側の面にアルミニウムを溶射後、アルミニウムからなる蓋やケースに溶接して電氣的に接続してもよい。溶接の方法としては、工程が簡単で電氣的接続が確実であり、正極と負極のいずれにも適用できる電気溶接法によるのが特に好ましい。

【0051】多孔質金属の集電体と一体化した正極は、ロール等で圧縮して空隙率を小さくし、正極の空隙率を必要にして十分な小さい値に調整するのが好ましい。正極の空隙率を適度に小さな値に調整すれば、EDLCの内部抵抗が低下し、エネルギー密度がさらに向上する。正極の空隙率は好ましくは10~80%とする。空隙率が10%未満であると、非水系電解液が正極の内部に侵入し難くなって内部の電極が十分に働かなくなる。また、正極の空隙率が80%超であると、正極が高くなって正極の体積あたりの容量が小さくなる。正極の空隙率は、より好ましくは15~60%とする。同じ理由で、正極の厚さは0.1~3mm、さらには0.2~2mmとするのが好ましい。

【0052】本発明の他の好ましいEDLCは、正極負極及び非水系電解液が、ケースと蓋からなる金属製のコイン型容器に収容されてなり、正極をステンレス鋼板又はアルミニウムとステンレス鋼の積層板からなるケース

及び蓋のいずれか一方の側に配置し、負極をステンレス鋼板、ニッケル板、銅板又はステンレス鋼、ニッケル及び銅から選ばれる2種以上の積層板からなる蓋及びケースのいずれか他方の側に配置してなる。

【0053】コイン型EDLCでは、炭素材料や分極性材料を多孔質金属に担持させた電極を、導電性接着材又は溶接でステンレス鋼板、ニッケル板又はアルミニウム板の蓋やケースに電氣的に接続するのが好ましい。コイン型EDLCの容器をこのような構成とすれば、コイン型容器の蓋とケースが長期間安定な端子として機能し、集電体との間の電氣的な接続が確実であり、製品が安定した性能を発揮する。

【0054】本発明の他の好ましいEDLCは、正極である分極性電極の単極容量を $b$ （単位：F）とし、負極の $\text{Li}^+$ 離脱容量を $d$ （単位：mAh）とし、電圧の作動範囲の電位差を $v$ （単位：V）とするとき、比率 $bv/3.6d$ が0.05～0.90の範囲にある。この比率 $bv/3.6d$ の値は、EDLCの急速充放電特性と充放電サイクル耐久性に影響する。したがって、この比率の値を前記の範囲に設定するのが好ましい。ここで、正極の単極容量 $b$ は、一対の正極と同構成の電極をセパレータを挟んで対向させ、電解液中で直流電圧を印加後定電流で放電させたときの電圧の低下勾配から求める。

【0055】本発明によるEDLCの電圧の作動範囲は、たとえば2.0～3.3V、2.0～4.0V、3.3V～4.5Vに設定できる。電圧の作動範囲は、好ましくはEDLCの耐久性を考慮してその劣化が少ない範囲を選ぶ。

【0056】電圧の作動範囲の上限を $V_1$ とし、下限を $V_2$ とし、この作動範囲で取り出せる電流量を $Q$ （単位：mAh）とするとき、容量 $C$ は $C=3.6 \cdot Q/(V_1-V_2)$ によって計算できる。また、EDLCの体積を $T$ （ $T$ は収納容器を含めた体積とする場合と、両電極にセパレータを組み合わせた素子のみの体積とする場合がある）とするとき、EDLCのエネルギー密度 $E_D$ は $E_D=C(V_1^2-V_2^2)/2T$ によって計算できる。

【0057】負極から脱離する $\text{Li}^+$ 量 $d$ は、 $\text{Li}^+$ を化学的方法又は電気化学的方法で炭素材料に吸蔵させた負極を、 $\text{Li}^+/\text{Li}$ 電極基準の電位で+1.0Vまで $1\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で放電、すなわち離脱させたときの積算電気量（mAh）に相当する。したがって、比率 $bv/3.6d$ はEDLCの構成が同一であっても、設定するキャパシタの電圧の作動範囲によって違うことになる。

【0058】比率 $bv/3.6d$ が0.05未満であるとEDLCのエネルギー密度が小さくなる。一方、比率 $bv/3.6d$ が0.90超であると初期のエネルギー密度は高くなるが急速充放電が困難となり、充放電サイクル耐久性が低下する。エネルギー密度及び急速充放電特性及び充放電サイクル耐久性を考慮し、比率 $bv/3.6d$

は0.1～0.8とするのが特に好ましい。なお、本発明では、EDLCの内部抵抗は、電流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ で定電流放電させたときの放電開始直後の電圧降下から求める。

【0059】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されない。

【0060】[例1] 正極を次のように作製した。すなわち、石油コークス系の溶融KOH賦活処理活性炭粉末（比表面積 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $5\mu\text{m}$ 、以下、活性炭Aとする）80重量%、ケッチェンブラックEC（三菱化学社製の導電性カーボンブラック、以下、KBとする）10重量%、PTFE10重量%からなる混合物にエタノール（以下、EAとする）を添加して混練し、ロール圧延して幅10cm長さ10cm、厚さ0.5mmのシートとし、 $200^\circ\text{C}$ で2時間乾燥した。

【0061】図1に示すコイン型EDLCは、このシートを直径12.5mmの円板に打ち抜いた分極性電極1を、黒鉛系の導電性接着材（以下、導電性接着材という）2でステンレス316L製ケース3の内側に接着し正極としてある。この正極の単極容量 $b$ は3.66F、すなわち2Vあたりの容量は2.0mAhであった。

【0062】次に負極を次のように作製した。すなわち、天然黒鉛粉末（純度99.3%、前記 $d_{002}=0.3355\text{nm}$ 、前記 $L_c=200\text{nm}$ 以上、平均粒径 $10\mu\text{m}$ 、以下、炭素材料Aとする）90重量%、ポリフッ化ビニリデン（以下、PVDFとする）10重量%からなる混合物にN-メチルピロリドン（以下、NMPとする）を重量比で3倍量加え、超音波を加えつつ攪拌混合し、炭素材料AがPVDFのNMP溶液に分散したスラリーを得た。このスラリーを厚さ2.0mm、気孔率97%、目付け量 $550\text{g}/\text{m}^2$ 、平均孔数が25の多孔質ニッケルのシート（以下、多孔質Ni-Aとする）に塗布し、 $200^\circ\text{C}$ で30分間乾燥させた後、ロールで厚さ0.5mmに圧縮して直径12.5mmの円板に打ち抜き、負極とした。

【0063】この圧縮された負極の空隙率は35%であり、負極の炭素材料Aの担持量は $36\text{mg}/\text{cm}^2$ であった。この負極を図1のように、黒鉛系の導電性接着材（以下、導電性接着材という）2でSUS304製蓋4に接着し、 $190^\circ\text{C}$ で1時間乾燥した。

【0064】この負極5側の蓋4とSUS316L製ケース3を集電体とする正極をさらに $200^\circ\text{C}$ で4時間減圧下で乾燥した。これらをアルゴン雰囲気グローブボックスに移し、負極5に直径10mm、厚さ0.1mmのリチウム金属箔6を圧着した。両電極の間にポリプロピレン（以下、PPという）製セパレータ8を挟んで両電極を対向させて素子とし、 $1.2\text{mol}/\text{l}$ の $\text{LiPF}_6$ を溶かしたエチレンカーボネート（以下、ECという）とジエチルカーボネート（以下、DECという）の



容積比1:1の電解液7を容器中に注入して素子に含浸した。

【0065】次いで、PP製絶縁ガasket9を用い、素子と電解液を容器にかしめ封口した。得られたコイン型のEDLCの外寸は直径18.3mm、厚さ2.0mmである。このコイン型EDLCを70℃の恒温槽に入れて16時間放置した。この加温操作で電極5に圧着してあったリチウム箔がイオン化した状態で電極5に化学的に取り込まれる。この負極が脱離する $Li^+$ 量は12mAhであり、比率 $b_v/3.6d$ は0.17であった。

【0066】[例2]例1において、炭素材料Aに代えて人造黒鉛粉末(純度99.9%、前記 $d_{002}=0.3365nm$ 、前記 $L_c=50nm$ 以上、平均粒径7 $\mu m$ 、以下炭素材料Bという)を負極に用い、正極側はSUS304板の内側にアルミニウムを積層したケースを用い、負極側の蓋にはその内側にニッケルをメッキしたSUS304を用いた他は例1と同様にしてコイン型のEDLCを組み立てた。このEDLCの負極が脱離する $Li^+$ 量は3.0mAhで、比率 $b_v/3.6d$ は0.67であった。

【0067】[例3]例1において、天然黒鉛粉末に代えて黒鉛化メソカーボン小球体(純度99.6%、前記 $d_{002}=0.3480nm$ 、前記 $L_c=2nm$ 以上、平均粒径13 $\mu m$ 、以下、炭素材料Cという)を負極に用い、他は例1と同様にしてコイン型EDLCを組み立てた。負極の炭素材料Bの担持量は29mg/cm<sup>2</sup>であり、この負極が脱離する $Li^+$ 量は8mAhであった。このEDLCの比率 $b_v/3.6d$ は0.25であった。

【0068】[例4]例1において、炭素材料Aの代わりに易黒鉛化性炭素材料である石油コークスの焼成品(焼成温度1400℃、純度99.9%、前記 $d_{002}=3.452$ 、前記 $L_c=2nm$ 以上、平均粒径5 $\mu m$ 、以下、炭素材料Dという)を用い、電解液に1mol/lの $LiClO_4$ をプロピレンカーボネート(以下、PCという)に溶かしたものをを用い、他は例1と同様にしてコイン型EDLCを組み立てた。負極の炭素材料Dの担持量は20mg/cm<sup>2</sup>であり、この負極が脱離する $Li^+$ 量は2.7mAhであった。このEDLCの比率 $b_v/3.6d$ は0.74であった。

【0069】[例5]例1において、多孔質金属に厚さ2.0mm、気孔率98%、目付け量370g/m<sup>2</sup>、平均孔数が20のシート状多孔質ニッケル(以下多孔質Ni-Bという)を用い、この多孔質Ni-Bにスラリを担持、乾燥後ロールプレスで厚さ0.3mmに圧縮した。他は例1と同様にしてコイン型EDLCを組み立てた。圧縮後の負極の空隙率は39%、負極の炭素材料Aの担持量は25mg/cm<sup>2</sup>で、この負極が脱離する $Li^+$ 量は10.6mAhであった。このEDLCの比

率 $b_v/3.6d$ は0.19であった。

【0070】[例6]例1で作製したのと同じ分極性電極のシートを1cm×1cmに切り取り、幅1cm、長さ8cm、厚さ45 $\mu m$ のアルミニウム箔の先に導電性接着材で接着して正極とした。次に例1で作製した炭素材料Aのスラリを、気孔率97%、厚さ1.4mm、平均孔数25、目付け量370g/m<sup>2</sup>の多孔質ニッケル

(以下多孔質Ni-Cという)のシートに塗布し、乾燥後厚さ0.3mmに圧縮した。次に、1cm×1cmに切り取った負極に、厚さ20 $\mu m$ 、幅1cm、長さ7cmのニッケル箔の端部を電気溶接してリードとした。

【0071】この負極と1.3cm×1.3cmで厚さ0.5mmのリチウム板との間にPP製セパレータを挟んで対向させ、1mol/lの $LiPF_6$ を溶かしたECとDECの容積比が1:1の電解液の中に浸した。次いで、リチウム板の極に対し0(ゼロ)Vの電圧を10時間印加して負極に $Li^+$ を電気化学的に吸蔵させた。この負極が脱離できる $Li^+$ 量は10.3mAhであった。

【0072】次いで、正極と $Li^+$ を吸蔵させた負極の間に厚さ180 $\mu m$ のPP製セパレータを挟んで素子とした。この素子を電気化学的な $Li^+$ の吸蔵に用いたのと同組成の電解液に浸し、ガラス容器の中にEDLCを組み立てた。この正極の単極容量 $b$ は3.24F、すなわち2Vにつき1.8mAhであった。このEDLCの比率 $b_v/3.6d$ は0.17であり、素子の体積、すなわち正極、セパレータ及び負極の体積の合計は0.1025cm<sup>3</sup>で、エネルギー密度は50Wh/lであった。

【0073】[例7]例6において、負極をロール圧延する圧力を高め、負極の厚さを0.18mmとし、負極の空隙率を3%とした。他は、例6と同様にして素子を作製し、EDLCを組み立てた。この負極が脱離する $Li^+$ 量は6.5mAhであり、得られたEDLCの比率 $b_v/3.6d$ は0.28であった。また、素子の体積は0.0905ccであり、エネルギー密度は57Wh/lであった。

【0074】[例8]負極をロール圧延する圧力を高め、負極の厚さを0.20mmとし、負極の空隙率を10%とした。他は、例6と同様にして素子を作製し、EDLCを組み立てた。この負極が脱離する $Li^+$ 量は8.5mAhであり、得られたEDLCの比率 $b_v/3.6d$ は0.28であった。また、素子の体積は0.0925ccであり、そのエネルギー密度は56Wh/lであった。

【0075】[例9]正極と負極の両極に例1の正極と同じ分極性電極を使用し、導電性接着材でSUS316製ケース及びSUS316製蓋にそれぞれ接着して電極とした。両電極をPP製セパレータを挟んで対向させた素子に、1mol/lのテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート(以下、TEATFBという)を含



むPCの電解液を含浸した。次いで、PP製絶縁ガスケットを用いてコイン型容器の中にかしめ封口した。得られたコイン型EDLCは直径18.3mm、厚さ2.0mmであった。

【0076】[例10] 例1において、蓋に接着した負極に直径8mm、厚さ0.1mmのリチウム箔を圧着せず、恒温槽による加温も行わず、他は例1と同様にしてコイン型EDLCを組み立てた。

【0077】[例11] 負極の集電体に多孔質Ni-Aを用いず、炭素材料A、PVDF及び溶媒のNMPからなるスラリをSUS316L製蓋の内側に塗布し、200℃で30分乾燥して負極とした。他は例1と同様にしてコイン型EDLCを組み立てた。この正極の単極容量は2.0mAhであった。この負極が脱離しうるLi<sup>+</sup>量は1.8mAhであり、得られた比率bv/3.6dは1.1であった。

【0078】[例12] 例1で作製した分極性電極のシートを1cm×1cmに切り取り、幅1cm、長さ8cm、厚さ45μmのアルミニウム箔の先に導電性接着材で接合し、一対の分極性電極を得た。この一対の分極性電極の間にPP製セパレータを挟んで素子とし、この素子に1mol/lのTEATFBを含むPCの電解液を両電極に含浸し、ガラス容器中にEDLCを組み立てた。このEDLC素子の体積は0.127ccであり、そのエネルギー密度は10Wh/lであった。

【0079】[例13] 負極の集電体に多孔質Ni-Cを使用せず、厚さ20μm、幅1cm、長さ1cmのニ

ッケル箔を使用し、他は例6と同様にしてEDLC素子を組み立てた。この負極の炭素材料Aの担持量は5.5mg/cm<sup>2</sup>であり、正極の単極容量は1.8mAhであった。この負極が脱離しうるLi<sup>+</sup>量は1.8mAhであり、得られたEDLCの比率bv/3.6dは1.0であった。また、素子の体積は0.0795ccであり、そのエネルギー密度は59Wh/lと高かった。しかし、充放電サイクル耐久性と充電速度は不満足なものであった。

【0080】[例14] 例1で用いた活性炭粉末と、導電材のKBと結合材のPVDFとを重量比で45:45:10の割合で調合し、NMPを加えて粉碎、混合し、活性炭粉末のスラリとした。次に多孔質Ni-Cのシートにこのスラリを均等に塗工し、200℃で10時間乾燥した。このシートを圧延ローラで0.175mmの厚さに圧縮した。圧縮したシートを1cm×1cmに切り取った一対の分極性電極にリード端子を取り付け、両電極の間にPPのセパレータを挟んで素子とした。次に、1mol/lのTEATFBを含むPCの電解液を入れたガラス容器中にこの素子を挿入し、EDLCを組み立てた。この素子の体積は0.053ccであり、エネルギー密度は6Wh/lであった。

【0081】上記の例1～14のEDLCの試作条件を表1～6にまとめて示す。

【0082】

【表1】

正極	例1	例2	例3	例4	例5
活性炭粉末	活性炭A	←	←	←	←
導電剤	KB 10wt%	←	←	←	←
結合材	PTFE 10wt%	←	←	←	←
媒体	EA	←	←	←	←
集電体	SUS316L ケースのみ	Al積層SUS304ケースのみ	SUS316L ケースのみ	←	←
圧延後厚さ	0.5mm	←	←	←	←
寸法	直径12.5mm	←	←	←	←
単極容量b	3.66F	←	←	←	←
容量	2.0mAh/2.0V	←	←	←	←
電気接続	導電性接着材	←	←	←	←
溶媒	EC/DEC 容積比1:1	←	←	PC	EC/DEC 容積比1:1
溶質	LiPF <sub>6</sub> 1.2mol/l	←	←	LiClO <sub>4</sub> 1.0mol/l	LiPF <sub>6</sub> 1.2mol/l
セパレータ	PP	←	←	←	←
ガスケット	PP	←	←	←	←
容器	コイン型	←	←	←	←

【0083】

【表2】

負極	例1	例2	例3	例4	例5
炭素材料	炭素材料A 90wt%	炭素材料B 90wt%	炭素材料C 90wt%	炭素材料D 90wt%	炭素材料A 90wt%
結合材	PVDF 10wt%	←	←	←	←
スラリー媒体	NMP	←	←	←	←
集電体	多孔質Ni-A	←	←	←	多孔質Ni-B
圧縮後厚さ	0.5mm	←	←	←	0.3mm
空隙率	35%	←	←	←	39%
寸法	直径12.5mm	←	←	←	←
炭素材料の担持量	36mg/cm <sup>2</sup>	29mg/cm <sup>2</sup>	34mg/cm <sup>2</sup>	20mg/cm <sup>2</sup>	25mg/cm <sup>2</sup>
接続側	SUS304蓋	NiメッキSUS304蓋	SUS304蓋	←	←
電気接続	導電性接着材	←	←	←	←
Li <sup>+</sup> 吸蔵法	化学的方法	←	←	←	←
Li <sup>+</sup> 離脱量	d=12mAh	d=3.0mAh	d=8mAh	d=2.7mAh	d=10.6mAh

【0084】

【表3】

正極	例6	例7	例8	例9	例10
活性炭粉末	活性炭A 80wt%	←	←	←	←
導電材	KB 10wt%	←	←	←	←
結合材	PTFE 10wt%	←	←	←	←
媒体	EA	←	←	←	←
集電体	厚さ45μm Al箔	←	←	SUS316ケースのみ	SUS316ケースのみ
圧延後厚さ	0.5mm	←	←	←	←
寸法	10mm×10mm	←	←	直径12mm	←
単極容量b	3.24F	←	←	←	3.66F
容量	1.8mAh/2.0V	←	←	←	2.0mAh/2.0V
電気接続	導電性接着材	←	←	←	←
溶媒	EC/DEC 容積比1:1	←	←	PC	EC/DEC 容積比1:1
溶質	LiPF <sub>6</sub> 1.0mol/l	←	←	Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> 1.0mol/l	LiPF <sub>6</sub> 1.0mol/l
セパレータ	PP	←	←	←	←
ガスケット	—	—	—	PP	←
容器	ガラス	←	←	コイン型	←
素子体積	0.1025cm <sup>3</sup>	0.0905cm <sup>3</sup>	0.0926cm <sup>3</sup>	—	—
エネルギー密度	50Wh/l	57Wh/l	56Wh/l	—	—

【0085】

【表4】

負極	例6	例7	例8	例9	例10
炭素材料	炭素材料A 90wt%	←	←	正 極 と 同 じ の を 使 用  なし なし	炭素材料A 90wt%
結合材	PVDF 10wt%	←	←		PVDF 10wt%
スラリー媒体	NMP	←	←		NMP
集電体	多孔質Ni-C	←	←		多孔質Ni-A
圧縮後厚さ	0.3mm	0.18mm	0.20mm		0.5mm
空隙率	33%	3%	10%		35%
寸法	10mm×10mm	←	←		直径12.5mm
炭素材料の担持量	—	—	—		36mg/cm <sup>2</sup>
接続側	20μmNi 箔	←	←		SUS304巻
電気接続	電気溶接	←	←		導電性接着材
Li <sup>+</sup> 吸蔵法	電気化学的方法	←	←		なし
Li <sup>+</sup> 離脱量	d=10.3mAh	d=6.5mAh	d=8.5mAh		なし

【0086】

【表5】

正極	例11	例12	例13	例14
活性炭粉末	活性炭A 80wt%	←	←	活性炭A 45wt%
導電材	KB 10wt%	←	←	KB 45wt%
結合材	PTFE 10wt%	←	←	PFB 10wt%
媒体	EA	←	←	PVDF
集電体	SUS316L ケースのみ	厚さ45μm Al箔	←	多孔質Ni-C
圧縮後厚さ	0.5mm	←	←	0.175mm
寸法	直径12.5mm	10mm×10mm	←	←
単極容量b	3.66F	—	3.24F	—
容量	2.0mAh/2.0V	—	1.8mAh/2.0V	—
電気接続	導電性接着剤	←	←	←
溶媒	EC/DEC 容積比1:1	PC	EC/DEC 容積比1:1	PC
溶質	LiPF <sub>6</sub> 1.2mol/l	Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> 1.0mol/l	LiPF <sub>6</sub> 1.2mol/l	Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> 1.0mol/l
セパレータ	PP	←	←	←
ガスケット	PP	—	—	—
容器	コイン型	ガラス	←	←
素子体積	—	0.127cm <sup>3</sup>	0.0795cm <sup>3</sup>	0.053cm <sup>3</sup>
エネルギー密度	—	10Wh/l	59Wh/l	6Wh/l

【0087】

【表6】

負極	例11	例12	例13	例14
炭素材料	炭素材料A 90wt%	正も	炭素材料A 90wt%	正も
結合材	PFB 10wt%	極の	PFB 10wt%	極の
スラリー媒体	PVDF	とを	PVDF	とを
集電体	SUS316蓋のみ	同使	厚さ20 $\mu$ m Al箔	同使
圧縮後厚さ	—	じ用	—	じ用
空隙率	—		—	
寸法	直径12.5mm	10mm $\times$ 10mm	—	—
炭素材料の担持量	34mg/cm <sup>2</sup>	—	5.5mg/cm <sup>2</sup>	—
電気接続	直接塗布		電気溶接	
Li <sup>+</sup> 吸蔵法	化学的方法	なし	電気化学的方法	なし
Li <sup>+</sup> 離脱量	d=1.8mAh	なし	d=1.8mAh	なし

【0088】次に、実施例である例1～8及び比較例である例9～14のEDLCについて充電電流密度を最大2mA/cm<sup>2</sup>として2時間充電し、定電流放電を1mA/cm<sup>2</sup>で行った。各EDLCの初期容量と選定した充電電圧と電圧の作動範囲を求めた結果を表7にまとめる。表7の例1～5を例9～11と比べ、例6～8を例12、14と較べると、初期容量及び作動電圧範囲において本発明のEDLCが顕著に優れることが分かる。

【0089】次に、例6～8及び例13のEDLCについて、2.0～3.3Vの作動範囲で10mA/cm<sup>2</sup>を最大電流として30分間充電し、30分間の充電量を

100とした場合の充電達成率(%)を測定し、表8に示した。表8の結果から、充電速度において本発明のEDLCが優れることが分かる。また、例6～8及び例13のEDLCについて、2.0～3.3Vの作動範囲で、10mA/cm<sup>2</sup>を最大充電電流とし、定電流放電電流を1mA/cm<sup>2</sup>として充放電サイクルテストを行い、容量変化の測定結果を表9に示した。表9から、充放電サイクル耐久性において本発明のEDLCが優れることが分かる。

【0090】

【表7】

例	初期容量	充電電圧	電圧の作動範囲	bv/3.6d
1	3.4F	4.0V	2.0～4.0V	0.17
2	3.2	4.0	2.0～4.0	0.67
3	3.3	4.0	2.0～4.0	0.25
4	3.0	4.0	2.0～4.0	0.74
5	3.5	4.0	2.0～4.0	0.19
6	3.1	4.0	2.0～4.0	0.17
7	3.1	4.0	2.0～4.0	0.28
8	3.1	4.0	2.0～4.0	0.28
9	1.8F	2.4V	0.0～2.4V	—
10	0.8	3.0	2.0～3.0	—
11	2.5	4.0	2.0～4.0	1.1
12	1.6	2.5	0.0～2.5	—
13	2.8	4.0	2.0～4.0	1.0
14	0.4	2.4	0.0～2.4	—

【0091】

【表8】

充電経過時間	例6	例7	例8	例13
2.5分	75%	70%	72%	40%
5	92	87	90	55
10	98	95	97	80
20	100	95	98	95
30	100	100	100	100

【0092】

【表9】

	初期	100サイクル後	300サイクル後
例6	3.1F	3.0F	2.9F
7	3.0	2.0	0.9
8	3.0	2.6	2.1
例13	2.9F	0.6F	0.1F

【0093】上記表7～9に示された結果から、本発明によるEDLCは、耐電圧が高く、容量が大きく、急速充放電ができ、充放電サイクル耐久性が顕著に優れることが分かる。

【0094】【例21】フェノール樹脂系の溶融KOH賦活処理活性炭粉末（比表面積 $2100\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径約 $5\mu\text{m}$ 、以下、活性炭Bという）73重量%、KB17重量%、PVDF10重量%からなる混合物にNMPを添加して混合したスラリーを、多孔質Ni-Aのシートに塗布し、 $200^\circ\text{C}$ で30分乾燥した。次いでこのシートをロールで厚さ $1.0\text{mm}$ に圧縮した。圧縮したシートの空隙率は35%であった。このシートを直径 $12.5\text{mm}$ の円板に打ち抜いて分極性電極を得た。

【0095】この分極性電極を、コイン型EDLCのステンレス316L製ケースの内側に導電性接着材で接着し正極とした。この正極の単極容量 $b$ は $6.2\text{F}$ 、すなわち電圧の作動範囲 $2.0\sim 3.3\text{V}$ における容量は $2.2\text{mAh}$ であった。

【0096】次いで、負極を作製した。すなわち、炭素材料A90重量%、PVDF10重量%からなる混合物にNMPを加え、超音波を与えつつ攪拌混合し、PVDFのNMP溶液に炭素材料Aが分散したスラリーを得た。このスラリーを厚さ $1.7\text{mm}$ 、気孔率98%、目付け量 $370\text{g}/\text{m}^2$ 、平均孔数が25の多孔質ニッケルのシート（以下、多孔質Ni-Dという）に塗布し、 $200^\circ\text{C}$ で30分間乾燥した。次いで、このシートをロールで厚さ $0.3\text{mm}$ に圧縮して空隙率を35%とした。

【0097】圧縮したシートを直径 $12.5\text{mm}$ の円板に打ち抜いた負極の炭素材料Aの担持量は $30\text{mg}/\text{cm}^2$ であった。この負極をSUS304製蓋に電気溶接し、 $200^\circ\text{C}$ で1時間乾燥した。

【0098】この負極を溶接した蓋と、正極を導電性接着材で接着したSUS316L製ケースをさらに $200^\circ\text{C}$ の減圧下で4時間乾燥した。これらをアルゴン雰囲気グローブボックスに移し、負極に直径 $10\text{mm}$ 、厚さ $0.7\text{mm}$ のリチウム箔を圧着した。次に、PP製セパレータを両電極の間に挟んで対向させ、 $1.0\text{mol}/\text{l}$ のLiPF<sub>6</sub>を溶かしたECとDEC（容積比1：1）の非水系電解液をケースに注入して両電極に非水系電解液を含浸した。次いで、PP製絶縁ガスケットを用い、素子と電解液を容器中にかしめ封口した。

【0099】得られたコイン型のEDLCは直径 $18.3\text{mm}$ 、厚さ $2.0\text{mm}$ である。このコイン型のEDLCを $70^\circ\text{C}$ の恒温槽に入れて2日間保持した。この加温操作によって負極5に圧着してあったリチウム箔がイオン化した状態で負極の炭素材料に取り込まれた（化学的方法）。この負極が脱離するLi<sup>+</sup>量 $d$ は $10\text{mAh}$ であり、比率 $b_v/3.6d$ は $0.22$ であった。また、このEDLCの電圧の作動範囲は $2.0\sim 3.3\text{V}$ 、初期の静電容量は $5.8\text{F}$ 、内部抵抗は $20\Omega$ であった。

【0100】このコイン型のEDLCを最大充電電流 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ として30分間充電し、次いで $1\text{mA}/\text{cm}^2$ で定電流放電させる充放電サイクル試験を行った。 $2.0\sim 3.3\text{V}$ 間の充放電を50サイクル行ったら、容量の低下は認められなかった。次いで行った $2.0\sim 4.0\text{V}$ の充放電サイクル試験を行った結果、50サイクル後に容量が初期容量の30%に低下した。

【0101】【例22】負極の炭素材料にフェノール樹脂の焼成品（純度99.9%、面間隔 $d_{002}=0.38\text{nm}$ 、以下、炭素材料Eという）を用い、その結合材にポリイミド（以下、PIという）を用い、負極側のケー

スに内側にニッケルメッキしたSUS304の板を用いた。また、正極の蓋にSUS304の内側にアルミニウムを積層した積層板を用い、正極の集電体に厚さ2mm、気孔率92%、平均孔数が17の多孔質アルミニウムのシート（以下、多孔質A1-Aという）を用いた。

【0102】正極は、多孔質A1-Aのシートに例21で調製した分極性材料のスラリを塗布し、乾燥後プレスして厚さ1.0mmに圧縮した。この圧縮したシートの空隙率は30%であった。このシートを円板に打ち抜いた正極を導電性接着材で蓋に接着した。この正極の単極容量は5.5Fであった。また、負極の炭素材料Aの担持量は $23\text{mg}/\text{cm}^2$ 、厚さは0.2mm、空隙率は27%で、負極が脱離する $\text{Li}^+$ 量は6.8mAhであった。

【0103】次に、非水系電解液として $\text{LiClO}_4$ をPCに $1\text{mol}/1$ 溶かしたものをを用い、他は例21と同様にしてコイン型EDLCを組み立てた。このEDLCの電圧の作動範囲は2.0~4.0Vで、この作動範囲における容量は3.1mAhであり、比率 $b_v/3.6d$ は0.46となった。また、このEDLCの初期の静電容量は5.0F、内部抵抗は18Ωであった。

【0104】[例23] 負極に炭素材料Cを用い、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ をECとエチルメチルカーボネート（以下、EMCという）の容積比が1対1の混合溶媒に $1\text{mol}/1$ 溶かした非水系電解液を用い、他は例21と同様にしてコイン型EDLCを組み立てた。負極の炭素材料Cの担持量は $35\text{mg}/\text{cm}^2$ であり、負極が脱離する $\text{Li}^+$ 量は5.0mAhであり、得られたEDLCの比率 $b_v/3.6d$ は0.45であった。また、このEDLCの電圧の作動範囲は2.0~3.3V、初期の静電容量は5.0F、内部抵抗は24Ωであった。

【0105】[例24] 負極に炭素材料Dを用い、 $1\text{mol}/1$ の $\text{LiBF}_4$ をECとDECの容積比が1対1の混合溶媒に $1\text{mol}/1$ 溶かした非水系電解液を用い、他は例21と同様にしてコイン型EDLCを組み立てた。負極の炭素材料Dの担持量は $30\text{mg}/\text{cm}^2$ 、厚さは0.3mm、空隙率は47%であり、負極が脱離する $\text{Li}^+$ 量は3.8mAhであった。得られたEDLCの比率 $b_v/3.6d$ は0.59であり、電圧の作動範囲は2.0~3.3V、初期の静電容量は4.5F、内部抵抗は25Ωであった。

【0106】[例25] 負極の集電体に厚さ1.4mm、気孔率97%、平均孔数20、目付量 $370\text{g}/\text{m}^2$ の多孔質ニッケルのシート（以下、多孔質Ni-Eという）を用い、このシートに例22で作製した炭素材料Eのスラリを塗布、乾燥後ロールで厚さを0.3mmに圧縮して負極とした。圧縮した負極の空隙率は46%、炭素材料Eの担持量は $25\text{mg}/\text{cm}^2$ であり、負極が脱離する $\text{Li}^+$ 量は7.3mAhであった。これにス

ルホラン（以下、SFという）とDECの容積比が4:1の混合溶媒に $\text{LiBF}_4$ を $1\text{mol}/1$ 溶かした非水系電解液を使用し、他は実施例22と同様にしてコイン型EDLCを組み立てた。正極の単極容量は5.5F、得られたEDLCの電圧の作動範囲は2.0~3.7V、初期の静電容量は5.2F、比率 $b_v/3.6d$ は0.42、内部抵抗は19Ωであった。

【0107】[例26] 多孔質A1-Aを幅1cm、長さ7cmに切り取り、片端の1cmを除く6cmをプレスにより厚さ0.2mmに圧縮して正極のリードとし、圧縮されていない $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ の部分に例22で調製した分極性電極材料のスラリを塗布し、これを200℃で30分乾燥した。分極性電極材料を担持した部分をプレスで厚さ1.0mmに圧縮して正極とした。この正極の空隙率は28%、単極容量は5.4Fであった。

【0108】次に例22で用いた多孔質Ni-Dのシートを幅1cm、長さ7cmに切り取り、片端の1cmを除く6cmをプレスで厚さ0.2mmに圧縮して負極のリードとし、圧縮されていない1cm角の部分に例22で調製した炭素材料Eのスラリを塗布し200℃で30分乾燥した。この炭素材料の担持部をプレスで厚さ0.3mmに圧縮し、空隙率が35%の負極とした。

【0109】この負極と $1.3\text{cm} \times 1.3\text{cm}$ で厚さ0.5mmのリチウム板との間にPP製のセパレータを挟んで対向させ、 $1\text{mol}/1$ の $\text{LiClO}_4$ を溶かしたPCの非水系電解液中に浸した。次いで、リチウム板の極に対し0.01Vの電圧を10時間印加して負極の炭素材料に $\text{Li}^+$ を電気化学的に吸蔵させた。この負極の脱離できる $\text{Li}^+$ 量は5.6mAhであった。

【0110】次いで、分極性電極材料を担持した正極と $\text{Li}^+$ を吸蔵させた負極の間に厚さ $180\mu\text{m}$ のPP製セパレータを挟んで素子とし、この素子に $\text{Li}^+$ の吸蔵に用いた非水系電解液を含浸し、PP容器中にEDLCを組み立てた。

【0111】このEDLCの電圧の作動範囲は2.0~4.0Vであり、初期の静電容量は3.0mAh、比率 $b_v/3.6d$ は0.54、内部抵抗は27Ωであった。また、この素子の正極、セパレータ及び負極を合わせた体積は0.148ccであり、エネルギー密度は40Wh/リットルであった。このEDLCに最大充電電流 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ で30分間充電し、 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ で定電流放電させる2.0~4.0V間における充放電サイクルテストを行った。その結果、500サイクル後の容量は初期容量の90%であった。

【0112】[例27] 例26において、正極と負極を圧縮するプレス圧を高め、圧縮後の正極及び負極の空隙率をいずれも8%とした。他は例26と同様にしてEDLCを組み立てた。正極の単極容量は5.1Fであり、このキャパシタの初期の静電容量は4.0F、電圧の作動範囲2.0~4.0Vにおける容量は2.8mAh、

比率  $b_v/3.6d$  は 0.67、内部抵抗は  $38\Omega$  であった。例 26 と同様に 2.0～4.0V の範囲で充放電サイクル試験を行った結果、50 サイクル後の容量が初期容量の 70% となった。

【0113】 [例 28] 活性炭 B60 重量%、KB30 重量% 及び PTFE10 重量% の混合物に EA を加えて混練し、厚さ 0.5mm のシートに成形した。このシートから  $1\text{cm} \times 1\text{cm}$  の小シートを 2 枚切り取った。次に、厚さ 2.7mm、気孔率 90%、平均孔数 20 の多孔質アルミニウムのシート（以下、多孔質 A1-B とする）を幅 1cm、長さ 7cm に切り取り、片側 1cm を除く 6cm をプレスで圧縮して厚さが 0.4mm のリードとした。多孔質 A1-B のシートの圧縮されていない  $1\text{cm} \times 1\text{cm}$  の部分の両側に上記 2 枚の小シートを置き、プレスで圧縮して多孔質 A1-B のシート中に分極性電極材料を圧入し、 $170^\circ\text{C}$  で乾燥して厚さ 0.8mm の正極を得た。

【0114】 炭素材料に平均粒径  $10\mu\text{m}$ 、純度 99.5 重量%、面間隔  $d_{002}$  が 0.345nm のノボラック樹脂の焼成品（以下、炭素材料 F とする）を使用し、炭素材料 F 90 重量% に対して PI10 重量% を含む NMP を媒体とするスラリーを作製した。また、多孔質 Ni-D から幅 1cm、長さ 7cm のシートを切り取り、片側 1cm を除く 6cm をプレスで圧縮して厚さが 0.2mm のリードとした。多孔質 Ni-D の圧縮されていない  $1\text{cm} \times 1\text{cm}$  の部分に上記のスラリーを塗布し、 $200^\circ\text{C}$  で 30 分乾燥後、プレスで厚さ 0.3mm の圧縮して空隙率が 35% の負極を得た。

【0115】 この負極と  $1.3\text{cm} \times 1.3\text{cm}$  で厚さ 0.5mm のリチウム板の間に PP のセパレータを挟み、これらを  $1\text{mol/l}$  の  $\text{LiClO}_4$  を溶かした PC の非水系電解液に浸した。この状態でリチウム板の極に 0.01V の電圧を 10 時間印加し、負極の炭素材料に  $\text{Li}^+$  を吸蔵させた。この負極が離脱しうる  $\text{Li}^+$  量は 8.7mAh であった。次いで例 26 と同様にして EDLC を組み立てた。この EDLC の初期の静電容量は 2.7F、電圧の作動範囲 2.0～4.0V における容量は 1.6mAh、比率  $b_v/3.6d$  は 0.17、内部抵抗は  $22\Omega$  であった。また、素子の体積は  $0.126\text{cm}^3$  で、エネルギー密度は  $36\text{Wh/l}$  リットルであった。

【0116】 [例 29] 例 26 において正極の作製に使用したスラリーを、例 21 で用いた多孔質 Ni-A のシートに塗布して  $200^\circ\text{C}$  で 30 分乾燥後、プレスで厚さ 0.6mm に圧縮し、 $200^\circ\text{C}$  で 2 時間乾燥したものを直径 12.5mm の円板に打ち抜いた。得られた 2 枚の

分極性電極を、SUS316L 製ケース及び SUS316L 製蓋にそれぞれ電気溶接した。この両電極の空隙率は 35%、正極の単極容量は 3.8F であった。

【0117】 両電極の間に PP 製セパレータを挟んで素子とし、この素子を SUS316L 製のコイン型ケースに収容し、ケース中に  $1\text{mol/l}$  の  $\text{LiClO}_4$  を溶かした PC の非水系電解液を注入した。次いで、PP 製絶縁ガスケットを用い、SUS316L 製の蓋で素子と非水系電解液をケース中にかしめ封口した。このコイン型 EDLC の電圧の作動範囲は 0～2.0V、初期の静電容量は 1.9F、容量は 1.1mAh、内部抵抗は  $15\Omega$  であった。

【0118】 [例 30] 厚さ 0.1mm の平滑なニッケル箔を負極の集電体とし、これに例 21 で調製した炭素材料 B のスラリーを塗布して負極とし、他は例 21 と同様にしてコイン型 EDLC を組み立てた。このとき、電極層をニッケル箔の集電体に厚く塗布すると、電極層が集電体から剥離しやすく、集電特性が不安定になるため、電極層の厚さを 0.08mm とした。この負極から離脱しうる  $\text{Li}^+$  量は 3.5mAh であった。正極の単極容量  $b$  は 6.2F であり、得られた EDLC の電圧の作動範囲 2.0～3.3V における容量は 2.2mAh、初期の静電容量は 4.5F、 $b_v/3.6d$  は 0.64、内部抵抗は  $33\Omega$  であった。

【0119】 [例 31] 例 1 の PVDF に代えて正極の結合材に PTFE10 重量% を使用し、EA を媒体として混練し、混練物を厚さ 1.0mm のシートに成形し、 $200^\circ\text{C}$  で 3 時間乾燥した。このシートを直径 12.5mm の円板に打ち抜いた分極性電極を、導電性接着剤で SUS316L のケースに接着し正極とした。その他は例 21 と同様にしてコイン型 EDLC を組み立てた。この正極の単極容量  $b$  は 6.4F であり、得られた EDLC の初期容量は 4.9F、電圧の作動範囲 2.2～3.5V における容量は 2.3mAh であった。また、負極が脱離しうる  $\text{Li}^+$  量は 10.3mAh であり、得られた EDLC の比率  $b_v/3.6d$  は 0.22、内部抵抗は  $40\Omega$  であった。

【0120】 なお、上記各例で使用した多孔質ニッケルは住友電気化学工業社製のもの（商品名セルメット）であり、多孔質アルミニウムは米国エナジーリサーチジェネレーション社製のもの（商品名 DUOCCEL）である。

【0121】 上述の例 20～例 31 の EDLC の試作条件と試験結果を表 10～13 にまとめて示す。

【0122】

【表 10】



正極	例 2 1	例 2 2	例 2 3	例 2 4	例 2 5
活性炭粉末	活性炭B 73wt%	←	←	←	←
導電剤	KB 17wt%	←	←	←	←
結合材	PVDF 10wt%	←	←	←	←
スラリー媒体	NMP	←	←	←	←
集電体	多孔質Ni-A	多孔質Al-A	多孔質Ni-A	←	多孔質Al-A
圧縮後厚さ	1.0mm	←	←	←	←
同空隙率	35%	30%	35%	←	30%
寸法	直径12.5mm	←	←	←	←
単極容量b	6.2F	5.5F	6.2F	←	5.5F
容量	2.2mAh/1.3V	3.1mAh/2.0V	2.2mAh/1.3V	←	2.5mAh/1.7V
接続側	SUS316L ケース	Al/SUS304 積層蓋	SUS316L ケース	←	Al/SUS304 積層蓋
電気接続	導電性接着剤	←	←	←	←
溶媒	EC/DEC 容積比1:1	PC	EC/EMC 容積比1:1	EC/DEC 容積比1:1	SF/DEC 容積比4:1
溶質	LiPF <sub>6</sub> 1.0mol/l	LiClO <sub>4</sub> 1.0mol/l	LiN(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 1.0mol/l	LiBF <sub>4</sub> 1.0mol/l	LiBF <sub>4</sub> 1.0mol/l
セパレータ	PP	←	←	←	←
ガスケット	PP	←	←	←	←
容器	コイン型	←	←	←	←
初期容量	6.8F	5.0F	5.0F	4.5F	5.2F
作動範囲	2.0 ~ 3.3V	2.0 ~ 4.0V	2.0 ~ 3.3V	2.0 ~ 3.3V	2.0 ~ 3.7V
内部抵抗	20Ω	18Ω	24Ω	25Ω	19Ω
bv/3.6d	0.22	0.46	0.46	0.59	0.42
2.0 ~ 4.0V	50サイクルで 容量70% 減	50サイクル で容量5%減	50サイクルで 容量40% 減	←	←

【0123】

【表11】

負極	例 2 1	例 2 2	例 2 3	例 2 4	例 2 5
炭素材料	炭素材料A 90wt%	炭素材料E 90wt%	炭素材料C 90wt%	炭素材料D 90wt%	炭素材料E 90wt%
結合材	PVDF 10wt%	PI 10wt%	PVDF 10wt%	←	PI 10wt%
スラリー媒体	NMP	←	←	←	←
集電体	多孔質Ni-D	←	←	←	多孔質Ni-E
圧縮後厚さ	0.3mm	0.2mm	0.3mm	0.3mm	0.3mm
空隙率	35%	27%	30%	47%	46%
寸法	直径12.5mm	←	←	←	←
炭素材料の担持量	30mg/cm <sup>2</sup>	23mg/cm <sup>2</sup>	35mg/cm <sup>2</sup>	30mg/cm <sup>2</sup>	25mg/cm <sup>2</sup>
接続側	SUS304蓋	内Niメッキ SUS304ケース	SUS304蓋	←	内Niメッキ SUS304ケース
電気接続	電気溶接	←	←	←	←
Li <sup>+</sup> 吸蔵法	化学的方法	←	←	←	←
Li <sup>+</sup> 離脱量	10mAh	6.8mAh	5.0mAh	3.8mAh	7.3mAh

【0124】

【表12】

正極	例26	例27	例28	例29	例30	例31
活性炭粉末	活性炭B 73wt%	—	活性炭B 60wt%	活性炭B 73wt%	—	—
導電材	KB 17wt%	—	KB 30wt%	KB 17wt%	—	—
結合材	PVDF 10wt%	—	PTFE 10wt%	PVDF 10wt%	—	PTFE 10wt%
スラリー媒体	NMP	—	EA	NMP	—	EA
集電体	多孔質Al-A	—	多孔質Al-B	多孔質Ni-A	—	SUS316L ケースのみ
圧縮後厚さ	1.0mm	0.7mm	0.8mm	0.6mm	1.0mm	1.0mm
同空隙率	28%	8%	35%	35%	35%	—
寸法	10mm×10mm	—	—	直径12.5mm	—	—
単極容量b	5.4F	5.1F	2.9F	3.8F	6.2F	6.4F
容量	3.0mAh/2.0V	2.8mAh/2.0V	1.6mAh/2.0V	2.1mAh/2.0V	2.2mAh/1.3V	2.3mAh/1.3V
電気接続	—	—	—	電気溶接	導電性接着剤	—
溶媒	PC	—	—	—	EC/DEC 容積比1:1	—
溶質	LiClO <sub>4</sub> 1.0 mol/l	—	—	—	LiPF <sub>6</sub> 1.0 mol/l	—
セパレータ	PP	—	—	—	—	—
バスケット	—	—	—	PP	—	—
容器	PP	—	—	コイン型	—	—
初期容量	4.8F	4.0F	2.7F	1.9F	4.5F	4.9F
作動範囲	2.0 ~ 4.0V	—	—	0 ~ 2.0V	2.0 ~ 3.3V	2.2 ~ 3.5V
電流容量	3.0mAh	2.8mAh	1.6mAh	1.1mAh	2.2mAh	2.3mAh
内部抵抗	27Ω	33Ω	22Ω	15Ω	33Ω	40Ω
bv/3.6d	0.54	0.67	0.17	—	0.64	0.22
2.0 ~ 4.0V	500 サイクル	50サイクルで	—	—	—	—
	で容量10% 減	容量30% 減	—	—	—	—
素子体積	0.148cm <sup>3</sup>	0.101cm <sup>3</sup>	0.125cm <sup>3</sup>	—	—	—
エネルギー密度	54Wh/l	66Wh/l	36Wh/l	—	—	—

【0125】

【表13】

負極	例26	例27	例28	例29	例30	例31
炭素材料	炭素材料B 90wt%	—	炭素材料F 90wt%	正も	炭素材料A 90wt%	—
結合材	PI 10wt%	—	—	極の	NMP 10wt%	—
スラリー媒体	NMP	—	—	とを	—	—
集電体	多孔質Ni-D	—	—	同使	0.1mm Ni箔	多孔質Ni-D
圧縮後厚さ	0.3mm	0.2mm	0.3mm	じ用	塗布層厚さ0.08mm	0.3mm
空隙率	35%	8%	35%	35%	20%	35%
寸法	10mm×10mm	—	—	直径12.5mm	—	直径12.5mm
炭素材料の持担量	—	—	—	—	—	30mg/cm <sup>2</sup>
接続側	—	—	—	SUS304蓋	—	—
電気接続	一体リード	—	—	電気溶接	—	—
Li <sup>+</sup> 吸蔵法	電気化学的方法	—	—	なし	化学的方法	—
Li <sup>+</sup> 離脱量	5.6mAh	4.2mAh	8.7mAh	なし	3.5mAh	10.3mAh

【0126】請求項6の実施例である例21～28をその比較例である例29～31（ここで例31は本発明のEDLCの実施例であるが、請求項6のEDLCの比較例である）と比べると、容量、電圧の作動範囲、内部抵抗、充放電サイクル耐久性及びエネルギー密度において、実施例6の構成のEDLCが顕著に優れることが分かる。

## 【0127】

【発明の効果】本発明によるEDLCは、集電体に多孔質金属を使用し、負極にLi<sup>+</sup>を吸蔵、脱離しうる炭素材料に化学的方法及び／又は電気化学的方法でLi<sup>+</sup>を吸蔵させた炭素質材料を使用する等の構成を有することによって耐電圧が高く、容量が大きく、内部抵抗が小さい。その結果急速充放電ができ、充放電サイクル耐久性に優れ、従来のEDLCの2倍以上のエネルギー密度を有するEDLCとなる。

【0128】また、本発明のEDLCは、コイン型のよ

うな比較的小サイズのものにも有用であるが、静電容量が100～10000F、又は充放電電流が5～1000Aの超大容量、大電流用途向けのEDLCに特に好適である。本発明のEDLCは高い耐電圧を有するので、3Vのメモリバックアップの用途には単位素子で対応でき、今後実用化されるはずの電気自動車の動力性能を顕著に向上させるとともに電気自動車等の回生制動エネルギーを有効活用できるので、その産業上の利用価値は多大である。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるコイン型EDLCの一例を示す断面図

## 【符号の説明】

- 1：正極
- 2：導電性接着材（黒鉛系）
- 3：SUS316製ケース
- 4：SUS316製蓋

5：負極

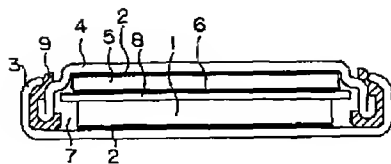
8：セパレータ

6：リチウム箔

9：絶縁ガasket

7：電解液

【図1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 池田 克治

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内